

DEC 19 2001

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of: **KAMBE, TOSHIO et al**

Serial No.: **09/960,727**

Filed: **September 24, 2001**

P.T.O. Confirmation No.: 4209

For: **APPARATUS AND METHOD FOR CONTROLLING RESISTIVITY
OF ULTRA PURE WATER**

CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119

Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

December 19, 2001

Sir:

The benefit of the filing date **September 27, 2000** of the following prior foreign application is hereby requested for the above-identified application, and the priority provided in 35 U.S.C. 119 is hereby claimed:

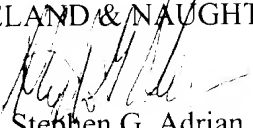
Japanese Appln. No. 2000-294219 , filed September 27, 2000

In support of this claim, the requisite certified copy of said original foreign application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the applicants have complied with the requirements of 35 U.S.C. 119 and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of said certified copies.

In the event that any fees are due in connection with this paper, please charge our Deposit Account No. 01-2340.

Respectfully Submitted,
ARMSTRONG, WESTERMAN, HATTORI,
McLELAND & NAUGHTON, LLP


Stephen G. Adrian
Attorney for Applicant
Reg. No. 32,878

SGA/srb

Atty. Docket No. **011283**
Suite 1000, 1725 K Street, N.W.
Washington, D.C. 20006
(202) 659-2930



23850

PATENT TRADEMARK OFFICE

DEC 19 2001

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 9月27日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-294219

出 願 人

Applicant(s):

大日本インキ化学工業株式会社

2001年10月19日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造

出証番号 出証特2001-3091911

【書類名】 特許願

【整理番号】 PX000317

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B01F 1/00
C01B 5/00

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市ちはら台 4 - 1 0 - 2

【氏名】 神戸 利夫

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県四街道市鷹の台 4 - 1 9 - 3

【氏名】 酒井 一成

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市八幡 2 1 0 5 - 2

【氏名】 大井 和美

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県四街道市物井 1 2 9 9 - 4

【氏名】 川瀬 浩二

【特許出願人】

【識別番号】 000002886

【氏名又は名称】 大日本インキ化学工業株式会社

【代表者】 奥村 晃三

【代理人】

【識別番号】 100088764

【弁理士】

【氏名又は名称】 高橋 勝利

【電話番号】 03(5203)7757

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008257

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9700878

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 超純水の比抵抗調整装置及び調整方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 超純水を供給する入口および流出させる出口を有する、気体透過膜で形成されたハウジングと二酸化炭素とアンモニアに比べ比抵抗調整能が少ないガスとの混合ガス（以下、混合ガスと記す。）、または、アンモニアとアンモニアに比べ比抵抗調整能が少ないガスとの混合ガス（以下、混合ガスと記す。）を供給する入口及び流出させる出口を有し、前記ハウジング内に配設された疎水性で混合ガス中の二酸化炭素ガスまたはアンモニアガスを透過させる気体透過膜で形成された流通路を備え、同流通路を流通するガス中の二酸化炭素ガス、または、アンモニアガスを、前記気体透過膜を透過させて、供給される混合ガスの圧力と二酸化炭素ガスまたはアンモニアガスの濃度によって定まる、二酸化炭素ガス分圧またはアンモニアガス分圧と水温によって定まる平衡濃度の 90% 以上まで、前記ハウジング内を流通する超純水に溶解する能力をもつものである、超純水の比抵抗調整装置。

【請求項 2】 混合ガスを供給する入口をおよび流出する出口を有する気体透過膜で形成されたハウジングと、超純水を供給する入口及び流出させる出口を有し、前記ハウジング内に配設された疎水性で、混合ガス中の二酸化炭素ガスまたはアンモニアガスを透過させる、気体透過膜で形成された流通路を備え、同流通路を流通する超純水に前記ハウジングに供給される混合ガス中の二酸化炭素ガスまたはアンモニアガスを、前記気体透過膜を透過させて、供給される混合ガスの圧力と二酸化炭素ガスまたはアンモニアガスの濃度、によって定まる二酸化炭素ガス分圧またはアンモニアガス分圧と水温によって定まる平衡濃度の 90% 以上まで、溶解する能力をもつものである、超純水の比抵抗調整装置。

【請求項 3】 超純水の比抵抗を調整するために、超純水に気体透過膜を介して混合ガスを接触させ、超純水に二酸化炭素またはアンモニアガスを供給して所望の比抵抗値とする、所定比抵抗値を有する超純水を製造するための装置であって、気体透過膜を備えた膜モジュールとして、予め想定される変動流量の超純水に二酸化炭素ガスまたはアンモニアガスを、混合ガス中の二酸化炭素ガス濃度

またはアンモニアガスの濃度および混合ガスの圧力によって定まる二酸化炭素ガス分圧またはアンモニアガス分圧と水温によって定まる平衡濃度の90%以上の濃度まで溶解させる能力を有する膜モジュールを備え、それによって、供給される超純水の流量が変動しても、流量の比抵抗値への影響が著しく軽減できるように、二酸化炭素ガスまたはアンモニアガスが溶解された超純水を生成させる手段を備え、混合ガスの二酸化炭素ガス濃度またはアンモニアガス濃度、および混合ガスの二酸化炭素ガス分圧またはアンモニアガス分圧によって目標の比抵抗値を得ることを特徴とする、請求項1または2記載の超純水の比抵抗調整装置。

【請求項4】 気体透過膜として中空糸膜を備え、二酸化炭素ガスまたはアンモニアガス溶解超純水を生成するための中空糸膜モジュールと、膜モジュールに供給される混合ガスの圧力を一定に保持するための調圧弁とからなる請求項3記載の装置。

【請求項5】 任意の混合ガスの発生装置を有する請求項4記載の装置。

【請求項6】 混合ガスの流量を一定に保持するための装置を有する請求項5記載の装置。

【請求項7】 混合ガスとして空気を用いる請求項1～6いずれか一つに記載の装置。

【請求項8】 請求項1～7いずれか一つに記載の超純水の比抵抗調整装置を用いた比抵抗調整方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、特に半導体分野や液晶分野での洗浄用水に用いられる超純水の比抵抗を調整する装置及び方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

半導体や液晶の製造工程において、超純水（比抵抗 $\geq 18\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ ）を使用してフォトマスク基板、シリコンウェハー、ガラス板を洗浄する場合、ダイシングマシンによりウェハーを切断する場合に、超純水の比抵抗が高いために静電気

が発生し、そのために絶縁破壊を起こしたり、或いは微粒子の吸着などが生じることで、基板の製品歩留まりに著しく悪影響を及ぼす事が広く知られている。そこでこのような悪影響を解消するために、超純水流路にマグネシウムのメッシュを装着して超純水の比抵抗を低下させる方法が知られている。

【0003】

又、疎水性の多孔質中空糸膜モジュールを用いて超純水に二酸化炭素ガスを溶解させ、解離平行により発生した炭酸イオンにより比抵抗を低下させる方法としては、超純水の比抵抗調整装置（特公平5-21841号公報）、超純水の比抵抗調整方法及び装置（特開平7-60082号公報）が提案されている。

【0004】

また、シリコンウェハーの洗浄、ダイシング等の工程では、超純水の流量変動が激しく、流量が変動しても比抵抗が変動しないことが要求される。極端な場合には、数秒単位での流量変動が起こる。超純水の流量が変動しても比抵抗を一定に制御する方法として、“超純水の科学”（半導体基盤技術研究会編、株式会社リアライズ社発行、392ページ及び401ページ）に、二酸化炭素ガス溶解後の比抵抗を測定し、二酸化炭素ガス流量をフィードバック制御する方法、超純水流量を測定し二酸化炭素ガス流量をマスフローコントローラーによりフィードフォワード制御する方法が記されている。

【0005】

しかしながら特公平5-21841号公報に記載の二酸化炭素ガスの流量を制御する方法、あるいは、“超純水の科学”に記載の二酸化炭素ガスの流量をフィードバック制御する方法等では、短時間の流量変動には到底追従できない。また、“超純水の科学”に記載の超純水流量の測定値から二酸化炭素ガスの流量をフィードフォワード制御する方法では、高価なマイコン回路、高価なマスフローコントローラーを必要とし、その制御性も満足できるものではない。また、特開平7-60082号公報には超純水流量が変動した際に比抵抗値を一定値に制御するという考えが含まれていない。また、二酸化炭素ガス圧力を設定しただけでは超純水流量が変化した場合の比抵抗値の変動は避けられない。従って超純水の比抵抗を調整する目的で、中空糸膜を介して超純水に所定量の二酸化炭素ガスを溶

解する事は特公平5-21841号公報、”超純水の科学”に記載のフィードフォワード法、フィードバック法などでも提案されてきた。しかしながら超純水量が瞬時に変動する場合、それに応答させ所定の比抵抗値に追従、制御させる事は実際には難しい。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、前記のような超純水量が瞬時に変動しても、制御機構を持たない簡便な方法で、超純水の比抵抗値を調整する装置及び方法を提供するところにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、前述の問題点を鋭意検討した結果、二酸化炭素と二酸化炭素に比べ比抵抗調整能が少ないガスとの混合ガス（以下、混合ガスと記す。）、または、アンモニアとアンモニアに比べ比抵抗調整能が少ないガスとの混合ガス（以下、混合ガスと記す。）を用いて、混合ガスの圧力および二酸化炭素ガスまたはアンモニアガスの濃度、二酸化炭素ガスまたはアンモニアガス分圧と超純水の温度によって定まる二酸化炭素ガスまたはアンモニアガスの平衡濃度まで実際の超純水使用流量内において流量に無関係に溶解する能力を有するガス溶解モジュールで、混合ガスの濃度と圧力を一定にし、ガス溶解モジュール内を流通させることで、超純水の流量変動に無関係に目標の比抵抗値を得られることを見出して、発明を完成させた。

【0008】

本発明は、二酸化炭素ガスまたはアンモニアガスを用いて原超純水を二酸化炭素ガスまたはアンモニアガスを溶解させて、比抵抗を調整する方法において、比抵抗調整能が少ないガスで希釈された該混合ガスを用いることで、二酸化炭素ガスまたはアンモニアガスの圧力制御が容易となり、その結果原超純水に溶解するガス量を調整が容易になり、超純水量が変動した場合の、超純水の比抵抗値への影響が著しく軽減できる装置と方法を提供することにある。

【0009】

すなわち、本発明は、

1. 超純水を供給する入口および流出させる出口を有する、気体透過膜で形成されたハウジングと二酸化炭素とアンモニアに比べ比抵抗調整能が少ないガスとの混合ガス（以下、混合ガスと記す。）、または、アンモニアとアンモニアに比べ比抵抗調整能が少ないガスとの混合ガス（以下、混合ガスと記す。）を供給する入口及び流出させる出口を有し、前記ハウジング内に配設された疎水性で混合ガス中の二酸化炭素ガスまたはアンモニアガスを透過させる気体透過膜で形成された流通路を備え、同流通路を流通するガス中の二酸化炭素ガス、または、アンモニアガスを、前記気体透過膜を透過させて、供給される混合ガスの圧力と二酸化炭素ガスまたはアンモニアガスの濃度によって定まる、二酸化炭素ガス分圧またはアンモニアガス分圧と水温によって定まる平衡濃度の90%以上まで、前記ハウジング内を流通する超純水に溶解する能力をもつものである、超純水の比抵抗調整装置、
2. 混合ガスを供給する入口をおよび流出する出口を有する気体透過膜で形成されたハウジングと、超純水を供給する入口及び流出させる出口を有し、前記ハウジング内に配設された疎水性で、混合ガス中の二酸化炭素ガスまたはアンモニアガスを透過させる、気体透過膜で形成された流通路を備え、同流通路を流通する超純水に前記ハウジングに供給される混合ガス中の二酸化炭素ガスまたはアンモニアガスを、前記気体透過膜を透過させて、供給される混合ガスの圧力と二酸化炭素ガスまたはアンモニアガスの濃度、によって定まる二酸化炭素ガス分圧またはアンモニアガス分圧と水温によって定まる平衡濃度の90%以上まで、溶解する能力をもつものである、超純水の比抵抗調整装置、
3. 超純水の比抵抗を調整するために、超純水に気体透過膜を介して混合ガスを接触させ、超純水に二酸化炭素またはアンモニアガスを供給して所望の比抵抗値とする、所定比抵抗値を有する超純水を製造するための装置であって、気体透過膜を備えた膜モジュールとして、予め想定される変動流量の超純水に二酸化炭素ガスまたはアンモニアガスを、混合ガス中の二酸化炭素ガス濃度またはアンモニアガスの濃度および混合ガスの圧力によって定まる二酸化炭素ガス分圧またはアンモニアガス分圧と水温によって定まる平衡濃度の90%以上の濃度まで溶解させ

る能力を有する膜モジュールを備え、それによって、供給される超純水の流量が変動しても、流量の比抵抗値への影響が著しく軽減できるように、二酸化炭素ガスまたはアンモニアガスが溶解された超純水を生成させる手段を備え、混合ガスの二酸化炭素ガス濃度またはアンモニアガス濃度、および混合ガスの二酸化炭素ガス分圧またはアンモニアガス分圧によって目標の比抵抗値を得ることを特徴とする、前記1または2記載の超純水の比抵抗調整装置、

4. 気体透過膜として中空糸膜を備え、二酸化炭素ガスまたはアンモニアガス溶解超純水を生成するための中空糸膜モジュールと、膜モジュールに供給される混合ガスの圧力を一定に保持するための調圧弁とからなる前記3記載の装置、

5. 任意の混合ガスの発生装置を有する前記4記載の装置、

6. 混合ガスの流量を一定に保持するための装置を有する請求項5記載の装置、

7. 混合ガスとして空気を用いる請求項1～6いずれか一つに記載の装置、

8. 前記1～7いずれか一つに記載の超純水の比抵抗調整装置を用いた比抵抗調整方法、

を提供する。

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明は複雑な制御機構を持たない、簡便な超純水の比抵抗調整装置及び調整方法を提案するものである。本発明の実施形態の典型的なもの及び最良の状態は後記の実施例に具体的に示されるが、その概要を示すと以下の通りである。

【0011】

図1、図2は本発明に適する装置の一例である。

【0012】

この混合ガスの溶解効率を高めるために当該装置の中に膜モジュールを配設させ、この膜を介して二酸化炭素ガスまたはアンモニアガスを超純水中へ供給溶解させる事を更なる提案としている。

【0013】

本発明に使用する気体透過膜は、二酸化炭素ガスまたはアンモニアガス透過速度の大きなものであれば素材及び構造及び形態等特に制限は無いが、膜素材は疎

水性の高い素材が好ましい。例えば、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリテトラフルオロエチレン、パーフルオロアルコキシフッ素樹脂、ポリヘキサフルオロプロピレン等の各種フッ素樹脂、ポリブテン系樹脂、シリコン系樹脂、ポリ(4-メチルペンテン-1)系樹脂等の素材が好適に挙げられる。また膜構造も、微多孔膜、均質膜、不均質膜、複合膜、ポリプロピレン微多孔膜等層でウレタン等の薄膜を挟んだいわゆるサンドイッチ膜等いずれも使用できる。膜の形態としては平膜、中空糸膜が挙げられるが、ガスの溶解効率の面では中空糸膜が好ましい。

【0014】

中空糸膜の二酸化炭素ガス透過速度またはアンモニアガス透過速度は、 $1 \times 10^{-6} [\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}] (= 7.5 \times 10^{-12} [\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Pa}])$ 以上、 $10^{-2} [\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}] (= 7.5 \times 10^{-9} [\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Pa}])$ 以下であることが好ましい。 $1 \times 10^{-6} [\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}] (= 7.5 \times 10^{-12} [\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Pa}])$ 未満であると中空糸膜を透過する二酸化炭素ガスまたはアンモニアガスの透過速度が遅く、目標とする比抵抗値に到達しなかったり、超純水流量が変動した際に比抵抗値が変動する。また、 $10^{-2} [\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}] (= 7.5 \times 10^{-9} [\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Pa}])$ を越える中空糸膜の場合、ゲージ圧で0.098MPa以上で二酸化炭素ガス混合ガスまたはアンモニア混合ガスを供給すると、二酸化炭素ガス混合ガスまたはアンモニア混合ガスが気泡となって超純水に混入したり、逆に超純水が二酸化炭素ガス混合ガスまたはアンモニア混合ガス側に透過するという問題点がある。ここで、二酸化炭素ガス混合ガスまたはアンモニア混合ガスが気泡となると比抵抗値を一定に調整することが困難となる。

【0015】

本発明に用いる、特に、ポリ(4-メチルペンテン-1)系樹脂を素材とする中空糸不均質膜は二酸化炭素ガスまたはアンモニアガスの透過性に優れ且つ水蒸気バリアー性が高く最も好ましい。本発明に用いる不均質膜については、例えば特公平2-38250号公報、特公平2-54377号公報、特公平4-15014号公報、特公平4-50053号公報及び特開平5-6656号公報等に詳

しく述べてある。

【0016】

ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂及びポリフッ化ビニリデン系樹脂等のごとく素材のガス透過性が低く、従って二酸化炭素ガスまたはアンモニアガスの溶解用途に適用するためには微多孔構造を取り、その多孔部分により二酸化炭素ガスまたはアンモニアガスを透過させざる得ないこれら膜と比較し、ポリ(4-メチルペンテン-1)系樹脂を素材とする本不均質膜は、素材自体気体透過性が十分高く、また緻密層部の膜厚が十分に薄く、膜表面全体が二酸化炭素ガスまたはアンモニアガス透過に寄与する事ができ、結果として実質的な膜面積が大きくなり極めて好ましい。

【0017】

また、このポリ(4-メチルペンテン-1)系樹脂からなる不均質膜は、高い気体透過性能を有しつつ膜壁を貫く連通細孔の孔径及びその開孔面積が極めて小さく、従ってPPやPEの微多孔膜に比べ水蒸気のバリヤー性に極めて優れた性能を有する。

【0018】

中空糸膜を配設するハウジングについては、上述の超純水への不純物の溶出の無いものであれば、何ら材質は一切問わない。例示すれば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ4-メチルペンテン1などのポリオレフィン系、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素系、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリサルホンなどのエンジニアリングプラスチック、或いは低溶出の為超純水の配管素材として使用されている、クリーン塩化ビニル系などが挙げられる。

【0019】

中空糸膜モジュール構造としては、中空糸膜を複数本収束しハウジング内に配設し、中空糸膜外側とハウジングの間の空間部に二酸化炭素ガス混合ガスまたはアンモニア混合ガスを給気し中空糸膜の内側に超純水を流す内部灌流型のみならず、それ以外にも特公平5-21841号公報にある中空糸の外側に超純水を流し、内側に混合ガスを流す外部灌流型も含まれる。

【0020】

外部灌流型の場合には、ハウジング内への中空糸の充填むらなどの原因による水の偏流（チャンネルリング）が生じるのを防ぐために、中空糸を、中空糸同士又は他の糸条とによってシート状、例えば簾状に組織されたシート状物とし、それから得られる重畳体、捲回体、収束体の状態でハウジング内に組み込むことが効果的である。また中空糸を筒状芯に綾巻きするなどした三次元組織を組み込む等適宜の形状を採ることもできる。

【0021】

内灌流、外灌流どちらの型を採るかは、超純水に二酸化炭素ガスまたはアンモニアガスを溶解する事により比抵抗値を下げるという目的からどちらの構造でも構わない。

【0022】

本発明においては、混合ガスを常時モジュール内を流通させる必要があり、その流量を一定に保つのが好ましく、調整装置については、ガス供給一次側のコンタミネーションが中空糸膜に付着しないように、事前にフィルトレーションを行ってさえいれば、何ら構造、材質、形式を規定する必要は無いが、例示すれば、オリフィス、ボールバルブ、ニードルバルブ、ニードルバルブまたはボールバルブとフロート式流量計またはマスフローメーターの組み合わせ、マスフローコントローラーが挙げられる。マスフローコントローラーを使用する場合でも、従来技術のようなフィードバック制御を行うのではなく、単に一定流量に保つだけでよい。

【0023】

混合ガスの流量は、ガス溶解モジュールの性能、超純水の使用流量範囲によって定まる。

【0024】

混合ガス発生装置は2種以上のガスを混合する装置であり、例えば、市販のフロート流量計とニードルバルブを組み合わせたガスブレンダー、マスフローコントローラーを数台組み合わせたガスブレンダー等が挙げられる。

【0025】

従来技術では、二酸化炭素ガスの流量または圧力について精密な自動制御を行っていたが、本発明では混合ガスの濃度および圧力が一定値に保たれば良いので、バルブの高度な自動制御を必要としない。また、超純水中に必要とされる二酸化炭素ガス濃度またはアンモニアガス濃度は、混合ガスが溶解される超純水の水温と、供給される混合ガスの二酸化炭素ガスまたはアンモニアガス分圧で定まる平衡濃度の90%以上の値で、一定した値である混合ガスの圧力は $2.5 \text{ kg f / cm}^2 \cdot \text{G}$ ($= 0.25 \text{ MPa} \cdot \text{G}$) 以下が好ましい。

【0026】

二酸化炭素ガスまたはアンモニアガス圧力調圧弁については、供給元側（一時側）のガス中コンタミネーションが中空糸膜に付着しない様、事前にフィルタレーションを行ってさえおけば、何ら構造、材質、型式を規定する必要はないが、例示すれば、プレッシャーレギュレーティングバルブ、ベローズプレッシャーバルブ、プレッシャーレギュレータ、バックプレッシャーバルブ等の圧力制御バルブ（レギュレータ）が挙げられる。

【0027】

混合ガスの二酸化炭素ガスまたはアンモニアガス以外の成分は、特に限定されるものではないが、例示すれば、窒素ガス、ヘリウムガス、アルゴンガス、酸素が挙げられる。

【0028】

本発明にもちいる混合ガスとして二酸化炭素ガスを約300ppm含む混合ガスである空気を用いる事が出来る。または必要な比抵抗値に応じて、空気に二酸化炭素ガスを混合し使用する事が出来る。

【0029】

【実施例】

以下に本発明を実施例及び比較例によって更に具体的に説明をする。ただし、本発明はこれに限定され制約されるものではない。

【0030】

これらの例において超純水の比抵抗は、市販の比抵抗測定器（COS社製CE-480R）を用いて測定した。

【0031】

実施例 1

原水としては25 [℃] にて18.2 [MΩ・cm] の比抵抗を持つ超純水を用い、超純水の流量は1～10 [リットル/min.] の間で変動させた。その流量維持時間は1分で段階的に変動させた。その供給水圧は2 [kgf/cm²・G] (=0.20 [MPa・G]) とした。これは以下の実施例および比較例において共通とする。

【0032】

混合ガスは空気を用い、低圧コンプレッサーにより5 [kgf/cm²・G] (0.49 [MPa・G]) をレギュレータの一時側に供給し、レギュレーターによって0.3、0.5、0.7、及び1.0 [kgf/cm²・G] (=0.029、0.049、0.069、及び0.098 [MPa・G]) の4水準に調圧した。

【0033】

混合ガスの流量はニードルバルブにより30NL/minに調整した。

中空糸膜モジュールとしてはポリ-4-メチルペンテン-1を素材とし、内径200 [μm]、外径250 [μm] の糸を収束させ、クリーン塩化ビニル樹脂製のハウジング内に糸の両端を樹脂で固めることにより、40 [m²] の膜面積を持つ外部灌流型の気体給気用中空糸モジュール1 (大日本インキ化学工業(株) 製SEPARREL EF-040P) を得た(図3)。中空糸膜の二酸化炭素ガス透過速度は 3.5×10^{-5} [cm³/cm²・sec・cmHg] (=2.6 × 10⁻⁹ [m³/m²・sec・Pa]) であった。これは以下の実施例及び比較例において共通する。

【0034】

図1は当該中空糸膜モジュール1を組み込んだ実施例1の装置の模式図である。

【0035】

実施例1の装置は、中空糸膜モジュール1に超純水入り口2と超純水出口3があり、それぞれに流路7、6が接続され、入り口側流路7の途中には流量計F1

が設けられている。ガス側は、混合ガス入り口4と混合ガス出口5があり、それぞれに混合ガス供給流路8と混合ガス排出流路9が接続されている。混合ガス供給側流路には調圧装置（レギュレーター）10を設け、調圧装置10と混合ガス入り口4の間には圧力計P1を設けてある。混合ガス出口側流路9には流量調整装置（ニードルバルブ）11と流量調整装置のガス排出側には流量計（マスフローメーター）F2が設けられている。

【0036】

実施例1の装置は次のように作動する。比抵抗値未調整の超純水は中空糸膜モジュール1の超純水入り口2から入り、モジュール内で中空糸の外側を流れてガスが溶解され比抵抗が調整された超純水を超純水出口3から取り出す。混合ガスは圧力調整装置（レギュレーター）10にて調圧され混合ガス入り口4からモジュール内に入り、中空糸中を通り、混合ガス出口5からモジュール外に排出される。混合ガスの流量は混合ガス排気流路9に設けられた流量調整装置（ニードルバルブ）11によって調整される。超純水の流量、混合ガスの圧力、混合ガスの流量はそれぞれ、超純水の入り口側流路に設けられた流量計F1、レギュレーターと混合ガス入り口の間設けられたP1、混合ガス排出流路の流量調整装置後に設けられたF2によって計測される。

【0037】

図1の装置を用いて、超純水全体の流量を変動させて比抵抗調整超純水の比抵抗値を測定した。表1に本装置による比抵抗値変化の結果を示す。超純水の比抵抗値は、一定濃度の混合ガスである空気の圧力に依存し、流量変動に対する超純水の比抵抗値の変化は5%程度であった。

【表1】

表 1

超純水の比抵抗変化 (MΩ・cm)						
空気圧力	超純水流量 (L/min.)					
	1	2	4	6	8	10
0.3 (kgf/cm ²)	0.98	0.98	0.98	0.99	1.02	1.04
0.5 (kgf/cm ²)	0.93	0.93	0.93	0.93	0.95	0.97
0.7 (kgf/cm ²)	0.81	0.81	0.81	0.82	0.85	0.87
1.0 (kgf/cm ²)	0.78	0.78	0.78	0.78	0.79	0.81

【0038】

実施例2

原水としては25℃にて18.2 [MΩ・cm] の比抵抗を持つ超純水を用い、超純水の流量は1～10 [リットル/min.] の間で変動させた。その流量維持時間は1分で段階的に変動させた。その供給水圧は2 [kgf/cm²・G] (=0.020 [MPa・G]) とした。

【0039】

混合ガスとして、窒素ガスと二酸化炭素ガスを混合して用いた。その混合比は体積比で、窒素ガス：二酸化炭素ガス=1000：1，100：1，10：1の3水準とし、混合ガスの流量は1000：1が30.03、100：1が30.3、10：1が33NL/minとした。

【0040】

窒素ガスと二酸化炭素ガスの混合にはニードルバルブとフロート式流量計を組み合わせた市販のガス混合用流量計（コフロク社製RK1200M）を用いた。ガス混合用流量計への供給圧力は窒素ガス、二酸化炭素ガスともレギュレーターによって1.0 [kgf/cm²・G] (=0.098 [MPa・G]) に調圧した。

【0041】

図2は実施例2の装置の模式図である。

【0042】

実施例2の装置は、中空糸膜モジュール12に超純水入り口13と超純水出口14があり、それぞれに流路17、18が接続され、超純水入り口側流路には流量計F2が設けられている。ガス側は、混合ガス入り口15と混合ガス出口16があり、混合ガス入り口15に混合ガス流路19が接続されている。混合ガス流路19の一方にはガス混合装置20の出口が接続され、ガス混合装置20の2つの入り口には調圧装置21、22が接続されている。ガス混合装置20の2つの入り口と調圧装置21、22の間にはそれぞれ圧力計P2、P3が設けられている。

【0043】

実施例2の装置は次のように動作する。比抵抗未調整の超純水は流路17を通り、超純水入り口13よりモジュール内り、モジュール内では中空糸膜の外側を流れてガスが溶解されて比抵抗が調整された超純水を超純水出口14より取り出す。ガスは調圧装置21、22の一方には二酸化炭素ガスまたはアンモニアガス、他方には二酸化炭素ガスおよびアンモニアガス以外のガス、または、二酸化炭素ガス混合ガスまたはアンモニア混合ガスが供給され、それぞれ調圧後、ガス混合装置20に供給され、ガス混合装置で一定濃度に調整された混合ガスが流路19を通して混合ガス入り口15から中空糸膜モジュール内に入り、中空糸中を通して、混合ガス出口16から排出される。混合ガスの流量はガス混合装置20にて調整される。超純水の流量は流量計F2にて計測される。ガス混合装置20に供給されるガスの圧力は圧力計P2、P3にて計測される。

【0044】

図2の装置を用いて、超純水全体の流量を変動させて比抵抗調整超純水の比抵抗値を測定した。表2に本装置による比抵抗値変化の結果を示す。超純水の比抵抗値は二酸化炭素ガス濃度に依存し、流量変動に対する超純水の比抵抗値の変化は5%程度であった。

【0045】

【表 2】

表 2

超純水の比抵抗変化 (MΩ・cm)						
体積比	超純水流量 (L/min.)					
	1	2	4	6	8	10
N ₂ /CO ₂ =1000/1	0.91	0.91	0.91	0.91	0.93	0.95
N ₂ /CO ₂ =100/1	0.43	0.43	0.43	0.44	0.45	0.46
N ₂ /CO ₂ =10/1	0.12	0.12	0.12	0.12	0.13	0.14

【0046】

実施例 3

実施例 1 と同じ中空糸膜モジュールを用いて、この中空糸膜モジュールへの混合ガスと超純水の流れる側を実施例 2 とは反対にし、中空糸の中に超純水、中空糸の外側に二酸化炭素ガス混合ガスを流して、実施例 2 と同様条件にて超純水の比抵抗値を測定した。

【0047】

表 2 に本装置における超純水の比抵抗値変化の結果を示す。実施例 2 と同様の結果であった。

【0048】

【表 3】

表 3

超純水の比抵抗変化 (MΩ・cm)						
体積比	超純水流量 (L/min.)					
	1	2	4	6	8	10
N ₂ /CO ₂ =1000/1	0.91	0.91	0.91	0.91	0.93	0.95
N ₂ /CO ₂ =100/1	0.43	0.43	0.43	0.44	0.45	0.46
N ₂ /CO ₂ =10/1	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.13

【0049】

【発明の効果】

本発明では、消費量に応じて供給される超純水原水を、二酸化炭素またはアンモニアガスと二酸化炭素またはアンモニアガスより比抵抗調整能力の少ないガスとの混合ガスを超純水に溶解する事で、容易に比抵抗調整が可能となる。

【0050】

当該装置の下流側のウェットプロセス洗浄機で使用の際には、超純水使用量が瞬時に変動しても、何ら制御機器を用いる事なく容易、且つ、安定して、所望の比抵抗値を有する超純水を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による、比抵抗調整を目的とした超純水の比抵抗調整装置の一例を示す模式図である。

【図2】本発明による、比抵抗調整を目的とした超純水の比抵抗調整装置の一例を示すものである。

【図3】本発明による、比抵抗調整を目的とした超純水の比抵抗調整装置に設置する、ガス交換モジュールの一例を示す。

【符号の説明】

P1、P2、P3 二酸化炭素ガス混合ガスまたはアンモニア混合ガ

ス圧力計

F 1、F 2	超純水流量計
1	混合ガス給気用の中空糸膜モジュール
2	超純水原水入口
3	比抵抗調整済み超純水出口
4	混合ガス供給口
5	混合ガス排出口
6	比抵抗調整済み超純水流路
7	超純水原水入口流路
8	混合ガス供給流路
9	混合ガス排出流路
10	混合ガス調圧弁
11	混合ガス排出流量調整バルブ
12	混合ガス給気用の中空糸膜モジュール
13	超純水原水入口
14	比抵抗調整済み超純水出口
15	混合ガス供給口
16	混合ガス排出口
17	比抵抗調整済み超純水流路
18	超純水原水入口流路
19	混合ガス供給流路
20	ガス混合装置
21	調圧弁
22	調圧弁
23	超純水原水入口
24	比抵抗調整済み超純水出口
25	混合ガス供給口
26	混合ガス排出口
27	中空糸

- 2 8 中空系封止樹脂
- 2 9 中空系封止樹脂
- 3 0 多孔パイプ

【書類名】 図面

【図1】

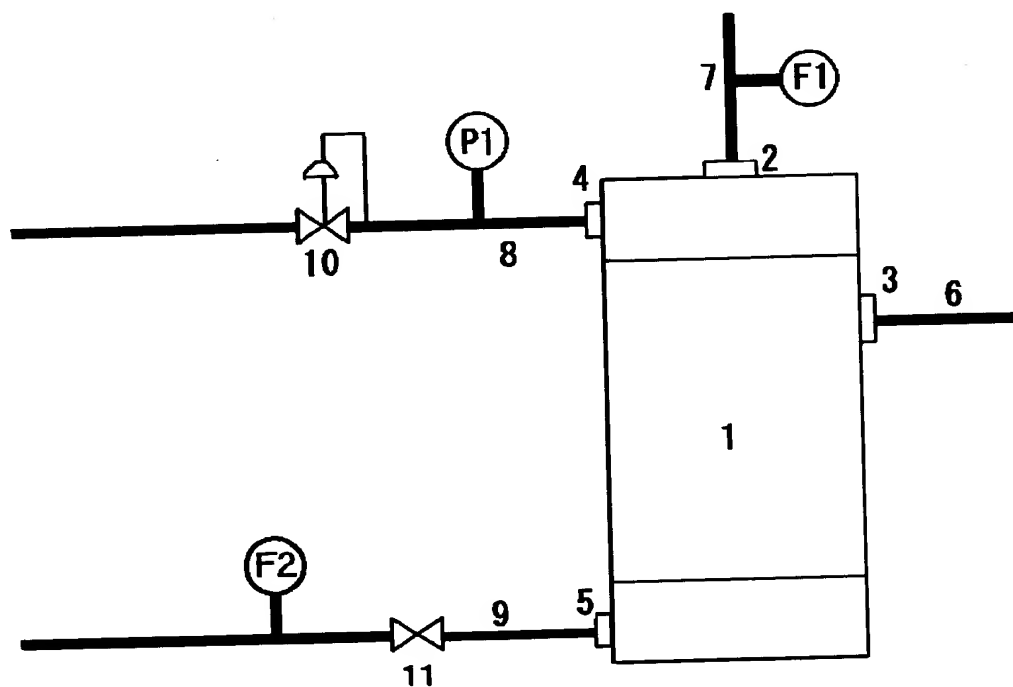


図 1

【図 2】

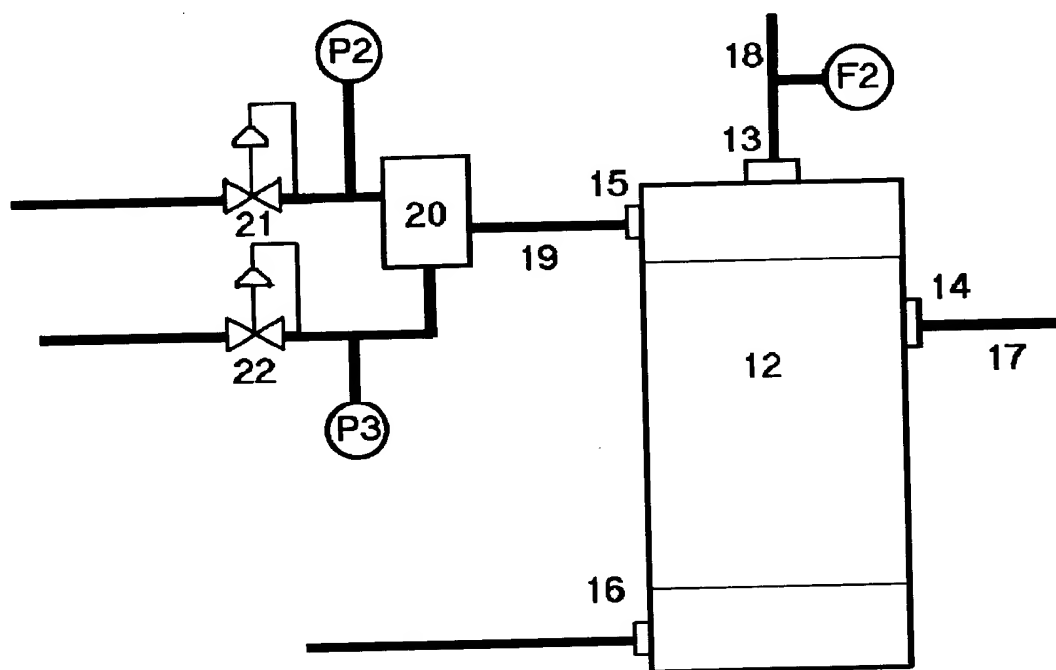


図 2

【図 3】

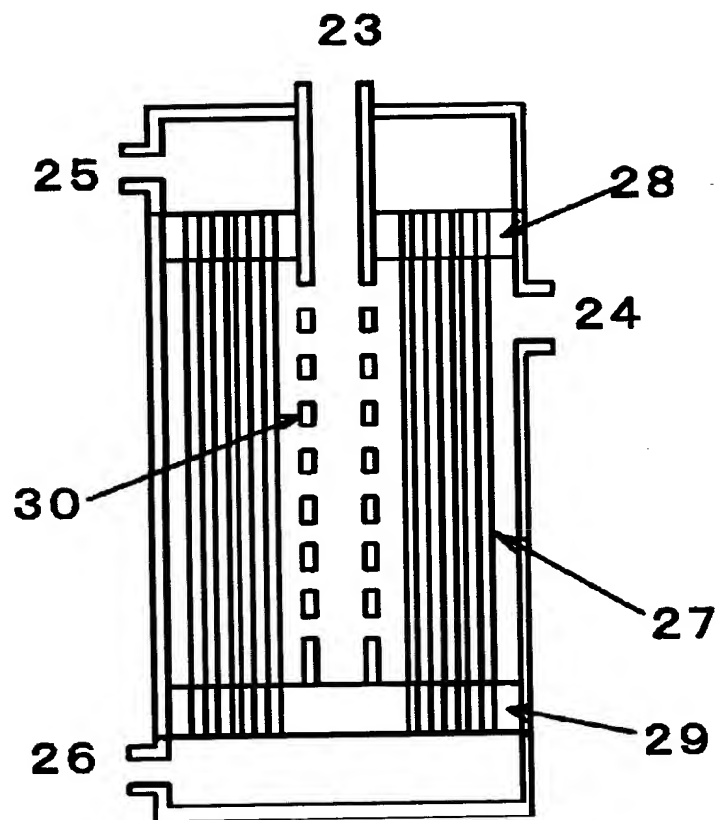


図 3

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 二酸化炭素ガスまたはアンモニアガスの平衡濃度まで実際の超純水使用流量内において流量に無関係に溶解する能力を有するガス溶解モジュールを用い、二酸化炭素ガスまたはアンモニアガスを、ガス溶解モジュール内を流通させることで、超純水の流量変動に無関係に目標の比抵抗値を得られること。

【解決手段】 二酸化炭素と二酸化炭素に比べ比抵抗調整能が少ないガス混合ガスまたはアンモニアとアンモニアに比べ比抵抗調整能が少ないガス混合ガスを気体透過膜中に流通させて、超純水に二酸化炭素またはアンモニアを溶解させることで、超純水流量の変動に影響されることなしに、簡便に超純水の比抵抗を調整する装置とその装置を用いた調整方法。

【選択図】 図1

職権訂正履歴 (職権訂正)

特許出願の番号	特願 2000-294219
受付番号	50001246914
書類名	特許願
担当官	椎名 美樹子 7070
作成日	平成12年 9月29日

<訂正内容1>

訂正ドキュメント

書誌

訂正原因

職権による訂正

訂正メモ

【特許出願人】の欄の【住所又は居所】及び【氏名又は名称】の項目名が誤っているので訂正します。

訂正前内容

【特許出願人】

【識別番号】	000002886
【住所又は居所】	大日本インキ化学工業株式会社
【氏名又は名称】	奥村 晃三

訂正後内容

【特許出願人】

【識別番号】	000002886
【氏名又は名称】	大日本インキ化学工業株式会社
【代表者】	奥村 晃三

次頁無

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2000-294219
受付番号	50001246914
書類名	特許願
担当官	第四担当上席 0093
作成日	平成12年10月 3日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成12年 9月27日

【特許出願人】

【識別番号】 000002886

【住所又は居所】 東京都板橋区坂下3丁目35番58号

【氏名又は名称】 大日本インキ化学工業株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100088764

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋3丁目7番20号 大日本インキ化学工業株式会社内

【氏名又は名称】 高橋 勝利

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002886]

1. 変更年月日	1990年 8月17日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都板橋区坂下3丁目35番58号
氏 名	大日本インキ化学工業株式会社